

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REC'D 03 DEC 1999

PCT/JP 99/05652

14.10.99

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年10月 8日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第288204号

出 願 人

Applicant (s):

日本パーカライジング株式会社

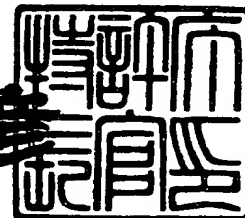
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3079469

【書類名】 特許願

【整理番号】 9910P190

【提出日】 平成11年10月 8日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦殿

【国際特許分類】 B05D 7/14

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 5 番 1 号 日本パーカライ
 ジング株式会社内

 【氏名】 中田 和也

【特許出願人】

 【識別番号】 000229597

 【氏名又は名称】 日本パーカライジング株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100077528

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 村井 卓雄

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 平成10年特許願第293656号

 【出願日】 平成10年10月15日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 022356

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9102692

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】

金属材料の親水化処理剤、親水化処理液、親水化処理方法、金属材料および熱交換器

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 第 1 アミド基、第 2 アミド基、第 3 アミド基、水酸基、およびポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の非イオン性官能基を有する親水性ポリマーと、

(B) スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボキシル基、第 1 アミノ基、第 2 アミノ基、第 3 アミノ基、および第 4 アンモニウム基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のイオン性官能基を有する親水性ポリマーと、

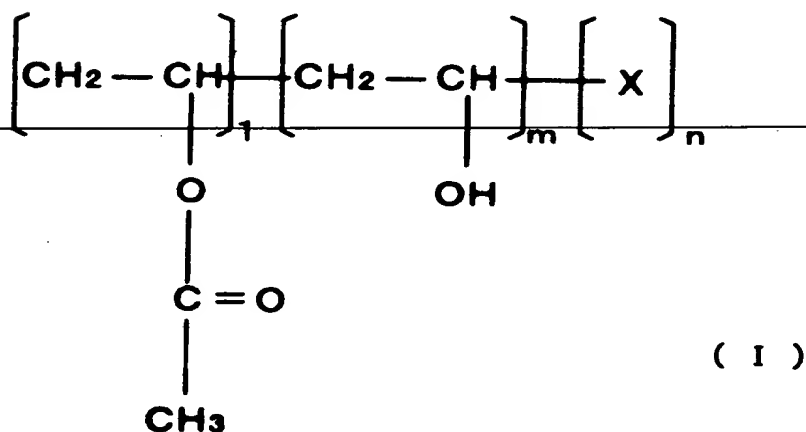
(C) バナジウム化合物と、

(D) Zr, Ti, Si からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する化合物を含有することを特徴とする金属材料の親水化処理剤。

【請求項 2】

前記成分 (A) が下記一般式 (I) で表されるポリビニルアルコール重合体：

【化 1】



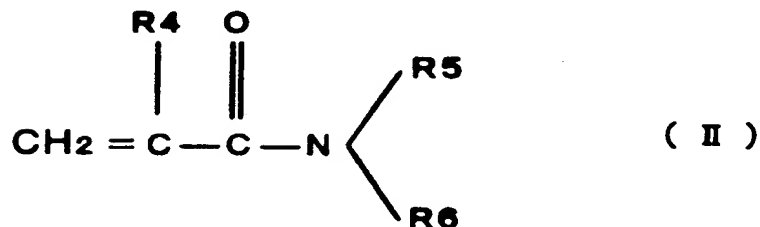
—但し、上式 (I) 中、X は酢酸ビニル、およびビニルアルコールとは異なる共重合単位を表し、1、m および n はそれぞれ酢酸ビニル重合単位、ビニルアルコール重合単位、および共重合単位 X の共重合モル数を示し、1 および n は 0 で

あってもよい。

および上記式 (I) のポリビニルアルコール系重合体とジケテンとの反応生成物から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の親水化処理剤。

【請求項 3】 前記成分 (A) が下記一般式 (II) :

【化 2】



—但し、R4 は水素原子または CH3 基を表し、R5 および R6 は、それぞれ互いに独立に、水素原子、C1～C4 アルキル基、ベンジル基、または C1～C3 ヒドロキシアルキル基を表す。

により表されるアクリルアミド化合物の水溶性重合体および水溶性共重合体から選ばれる少なくとも 1 種のアクリルアミドポリマーである請求項 1 に記載の親水化処理剤。

【請求項 4】 さらに (E) 防菌・防黴剤、有機架橋剤および界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の添加剤を含有する請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の親水化処理剤。

【請求項 5】 前記非イオン性官能基を有する親水性ポリマー (A) 100 重量部に対して、前記イオン性官能基を有する親水性ポリマー (B) を 0.1～1000 重量部、前記バナジウム化合物 (C) をバナジウムイオン換算で 0.1～200 重量部、前記 Zr, Ti, Si からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する化合物 (D) を元素換算で 0.1～200 重量部の重量比率で配合した請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の親水化処理剤。

【請求項 6】 それぞれ請求項 1 に記載の非イオン性官能基を有する親水性ポリマー (A) を固形分として 0.05～50 g/L と、イオン性官能基を有する親水性ポリマー (B) を固形分として 0.05～50 g/L と、バナジウム化合物 (C) をバナジウムイオン換算で 0.05～10 g/L と、Zr, Ti, Si

からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物(D)を元素換算で0.05~10 g/Lとを含有することを特徴とする金属材料の親水化処理液。

【請求項7】 請求項1から6までのいずれか1項に記載の金属材料の親水化用処理剤もしくは処理液を、金属材料の表面に付着させ、これを乾燥して親水性皮膜を形成することを特徴とする金属材料の親水性化処理方法。

【請求項8】 請求項1から5までのいずれか1項に記載の金属材料の親水化用処理剤もしくは処理液を、金属材料の表面に付着させ、これを乾燥することによって前記表面に親水性皮膜が形成されることを特徴とする金属材料。

【請求項9】 請求項1から5までのいずれか1項に記載の金属材料の親水化用処理剤もしくは処理液を、金属材料の表面に付着させ、これを乾燥することによって前記表面に親水性皮膜が形成されたことを特徴とする熱交換器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は金属材料の親水化処理剤、親水化処理液、親水化処理方法、金属材料および熱交換器に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は、金属材料、例えば熱交換器のフィンに用いられるアルミニウム系金属材料の表面に優れた親水性、耐食性を付与できるクロムを含有しない親水化処理剤、親水化処理液、親水化処理方法、金属材料および熱交換器に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、金属材料、例えばアルミニウム系金属材料をろう付などにより接合して形成された熱交換器の多くは、放熱あるいは冷却効果を向上させるために、放熱部および冷却部の表面積をできるだけ大きくとるように設計されており、しかも小型化を図るために、フィンの間隔が極めて狭くなっている。この為、蒸発器を稼働させたとき、大気中の水分がフィン間隔に凝縮し、フィン表面の疎水性が高いほど、凝縮水は水滴になり易く、フィン間隔で目詰まりを発生し易くなる。このため、フィン間隔の通風抵抗が増大し、熱交換効率を低下させ、また、水滴が

空気下流側に飛散するという問題を生じる。

そこで、水滴がフィン間隔に残り、目詰まりを起こさないように金属材料表面に親水性を付与し、水濡れ性を向上させる方法がいくつか提案され、実施されている。

【0003】

金属材料表面に親水性を付与する方法としては、無機化合物、特にアルカリ珪酸塩に有機高分子を付加または添加したものと、有機高分子単独から構成されるものの2種に分けられる。前者のアルカリ珪酸塩に有機高分子を付加または添加したものは、優れた親水性および親水持続性を有するが、無機化合物の飛散によるものと推定される臭気の問題や、潤滑性の問題がある。また、後者の有機高分子単独から構成されるものは親水性、臭気性、潤滑性に関しては優れるものの、該皮膜単独での耐食性は不十分であり、耐食性を付与するために前処理として化成処理を施す2コート法が一般に行われている。しかしながら、2コート法はコストが高く、生産効率が低いという欠点がある。また、一般に化成処理に使用されているクロム酸クロメートやりん酸クロメートは処理液中に人体に有害な6価クロムを含有しているため、環境、廃水処理等に悪影響を及ぼす可能性がある。

【0004】

これらの問題を解決するために各種の方法が提案されている。例えば、特開昭63-171684号公報には「耐食性のある水性親水性処理剤の処理方法」が開示されている。これはアルミニウムまたはその合金材料上に、特定のモノマーから合成される樹脂により耐食性や親水性を付与する皮膜を形成するものである。しかしながら、この方法は親水性が未だ十分でなく、一般的に親水性皮膜の下地として使用されることが多い。

【0005】

さらに、特開平6-116527号公報には「アルミニウム材料の表面に親水性を付与する表面処理方法」としてアクリル酸モノマーとアルカリ珪酸塩とバナジウム化合物からなる架橋剤により、耐食性、親水性を付与する皮膜を形成する方法が開示されている。しかしながら、この方法は含有無機成分による影響により臭気性と潤滑性が不十分である。

【0006】

さらに、特開平1-270977号公報には「親水性、耐食性、共に良好なアルミニウムまたはその合金の親水化処理方法」として特定のポリマーP1と特定の官能基を持つポリマーP2と架橋剤とにより、耐食性、親水性を付与する皮膜を形成することが開示されている。しかしながら、親水性皮膜中に6価クロムを含有するもので環境上好ましくない。

このように、金属材料により形成されたアルミニウム製熱交換器においてクロムを含有せず、優れた耐食性および長期に亘る親水性を持続させるような親水化処理用組成物は未だ開発されてないのである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の有する問題点を解決するためのものである。より具体的に述べるならば、本発明は金属材料により形成された熱交換器において、凝縮水による熱交換効率の低下、水滴飛散、異臭発生、生産工程などの問題を解決し、かつ、優れた親水性、耐食性を付与できるクロムを含有しない親水化表面処理剤、親水化表面処理液、表面処理方法、金属材料および熱交換器を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するための手段について鋭意検討した結果、金属材料表面に、特定の非イオン性官能基を有する親水性ポリマー、イオン性官能基を有する水溶性ポリマー、バナジウム化合物、およびZr, Ti, Siから選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物を含有する親水化表面処理剤を塗布することにより、これらの問題を解決できること見出し、本発明を完成した。

【0009】

則ち本発明の第1にかかる金属材料の親水化表面処理剤は、

(A) 第1アミド基、第2アミド基、第3アミド基、水酸基、およびポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の非イオン性官能基を有する親水性ポリマーと、

(B) スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボキシル基、第1アミノ基、第2アミノ基、第3アミノ基、および第4アンモニウム基からなる群から選ばれる少なくとも1種のイオン性官能基を有する親水性ポリマーと、

(C) バナジウム化合物と、

(D) Zr, Ti, Siからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物とを含有することを特徴とするものである。

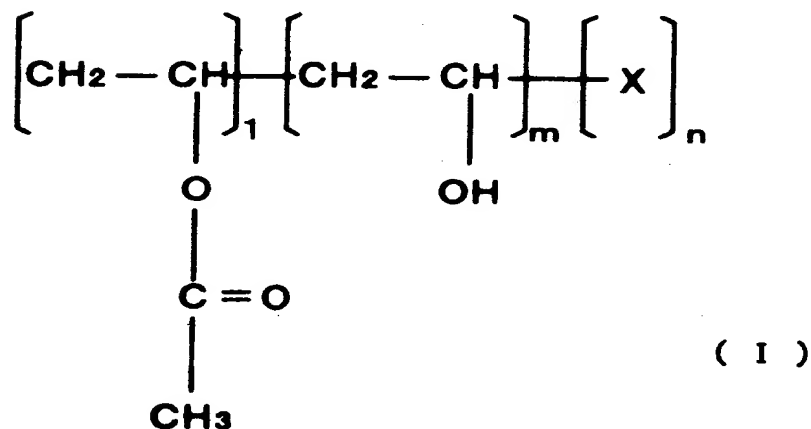
以下、本発明を詳しく説明する。

【0010】

本発明の上記親水化処理剤において前記非イオン性官能基を有する親水性ポリマー (A) は下記一般式 (I) で表されるポリビニルアルコール重合体：

【0011】

【化3】



【0012】

一但し、上式 (I) 中、Xは酢酸ビニル、およびビニルアルコールとは異なる共重合単位を表し、1、mおよびnはそれぞれ酢酸ビニル重合単位、ビニルアルコール重合単位、および共重合単位Xの共重合モル数を示し、 $1 + m + n = 100$ であり、1およびnは0であってもよい。

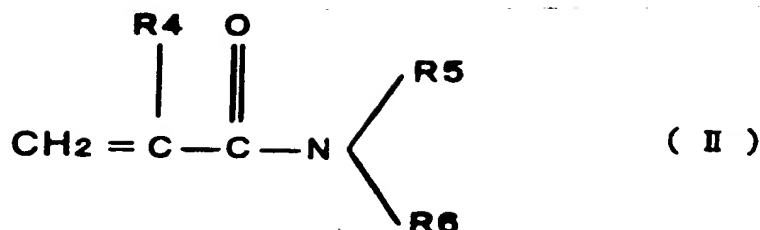
および上記式 (I) のポリビニルアルコール系重合体とジケテンとの反応生成物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0013】

前記非イオン性官能基を有する親水性ポリマー (A) は下記一般式 (II)：

【0014】

【化4】



【0015】

—但し、R4は水素原子またはCH3基を表し、R5およびR6は、それぞれ互いに独立に、水素原子、C1～C4アルキル基、ベンジル基、またはC1～C3ヒドロキシアルキル基を表す。—

により表されるアクリルアミド化合物の水溶性重合体および水溶性共重合体から選ばれる少なくとも1種のアクリルアミドポリマーであるのが好ましい。

【0016】

更に、上記成分(A)～(D)に加えて(E)防菌・防黴剤、有機架橋剤および界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも1種の添加剤を含有するのが好ましい。

【0017】

上記した本発明の処理剤は、非イオン性官能基を有する親水性ポリマー(A) 100重量部に対して、イオン性官能基を有する親水性ポリマー(B)を0.1～100重量部、~~バナジウム化合物(C)をバナジウムイオン換算で0.1～~~ 200重量部、Zr, Ti, Siからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物(D)を元素換算で0.1～200重量部の重量比率で配合するのが好ましい。

【0018】

次に、上記した処理剤を金属材料表面に適用して親水性皮膜を形成するための本発明の第2にかかる親水化処理液は、非イオン性官能基を有する親水性ポリマー(A)を固形分として0.05～50g/Lと、イオン性官能基を有する親水性ポリマー(B)を固形分として0.05～50g/Lと、バナジウム化合物(

C) をバナジウムイオン換算で 0.05~10 g/L と、Zr, Ti, Si からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する化合物 (D) を元素換算で 0.05~10 g/L とを含有することを特徴とするものである。

また、第 3 の発明である金属材料の親水化処理方法は、請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の金属材料の親水化処理剤を付着させ、これを乾燥して耐食性の優れた親水性皮膜を形成することを特徴とするものである。

次に第 4 の発明は、前記親水化処理剤を金属材料表面に付着させ、これを乾燥することによって、前記表面に親水性皮膜が形成された金属材料であり、第 5 の発明は同様に親水性皮膜が形成された熱交換器である。

【0019】

以下に、本発明の内容を詳しく説明する。まず、第 1 の発明である金属材料の親水化処理剤について述べる。

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明で用いる第 1 の成分である非イオン性官能基を有する親水性ポリマー (A) としては (A-1) として前記一般式 (I) で表されるポリビニルアルコール系重合体、ポリビニルアルコール系重合体とジケテンとの反応生成物と、(A-2) として前記一般式 (II) で表されるアクリルアミド化合物の水溶性重合体および水溶性共重合体から選ばれた 1 種以上のアクリルアミドポリマーと、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコールジアミン、アジピン酸、ε-カプラクタムとの共縮重合体などから選ばれる少なくとも 1 種を含むことが好ましい。

【0021】

なお、第 1 の成分 (A-1) の中には、ポリ酢酸ビニルの部分鹼化物および完全鹼化物、並びに、酢酸ビニルと他のモノマーの共重合体の部分鹼化物および完全鹼化物も包含する。酢酸ビニルとの共重合されるコモノマーには、格別の限定はないが、例えば、アニオン性コモノマーとしてアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸またはこれらの塩、ノニオン性モノマーとしては、スチレン、アクリルニトリル、ビニルエーテル、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、メチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル

(メタ) アクリレート、ビニルピロリドン、アクロイルモルホリン、酢酸ビニル、カチオン性モノマーとしては、アミノエチル (メタ) アクリレート、ビニルイミダゾール、N, N-ジメチルジアリルアミン等を挙げることができる。

【0022】

前記一般式 (I) で示されるポリビニルアルコール化合物において、Xは酢酸ビニルおよびビニルアルコールとは異なる重合体単位を示し、1、m、nはそれぞれ酢酸ビニル重合単位、ビニルアルコール単位、共重合単位の共重合モル数を示すものである。共重合単位 (X) の共重合モル比 ($n / (1 + m + n)$) は0～0.4であることが好ましく、0～0.3であることがより好ましい。また、一般式 (I) のポリビニルアルコール重合体において、酢酸ビニル重合単位の共重合モル比 ($1 / (1 + m + n)$) は0～0.2であることが好ましく、0～0.1であることがより好ましい。これらの共重合比が過大になると、得られるポリビニルアルコール化合物の水溶性が低下し、不十分になることがある。ビニルアルコール重合単位の重合モル比 ($m / 1 + m + n$) は上記2つのモル比によって、範囲が決まってくる。

【0023】

次に、第1の成分 (A-2) は前記一般式 (II) で表されるアクリルアミド化合物の水溶性重合体および水溶性共重合体から選ばれる少なくとも1種のアクリルアミドポリマーである。ここで一般式 (II) において、R4は水素原子またはCH3基を表し、R5およびR6は、それぞれ互いに独立に、水素原子、C1～C4アルキル基、ベンジル基またはC1～C3ヒドロキシアルキル基を表すものである。なお、一般式 (II) にはアクリルアミド化合物 (モノマー (a-a)) の1種の重合物、および2種以上の共重合物、並びに、一般式 (II) のアクリルアミドモノマー (a-a) の1種以上と、他のモノマー (a-b) の1種以上との共重合体も包含される。ここで用いられるモノマー (a-b) は、アクリルアミドモノマー (a-a) と、重合可能なアニオン性、ノニオン性およびカチオン性の付加重合性モノマーの中から選ばれる。このようなモノマー (a-b) は、例えば、(メタ) アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレ

ート、N-メチレンスルホン酸アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシエチルメタクリレートまたはこれらの塩等のアニオン性不飽和モノマー、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルピロリドン、アクロイルモルホリン、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレートアルキルフェニルエーテル等のノニオン性の不飽和モノマー、並びにアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N-ヒドロキシプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシメチルアミノエチルメタクリレート、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、N,N-ジアリルアミン、N,N-ジアリル-N,N-ジメチルアンモニウムクロリド等のカチオン性不飽和モノマーなどから選ばれることができる。また、コモノマー(a-b)は、スチレン、アクリロニトリル、ビニルエーテル、アクリルエステル類、酢酸ビニル等の、親水性が高くない付加重合性モノマーから選ばれても良いが、この場合、得られる共重合体の水溶性が所望水準に保持される程度の共重合比で用いられる。

【0024】

上記アクリルアミドモノマー(a-a)の1種の重合体、およびその2種以上の共重合体、並びにアクリルアミドモノマー(a-a)の1種以上のコモノマー(a-b)の共重合体に、後処理、または後反応を施して、その構造を変化させたものも非イオン性官能基を有する親水性ポリマー(A)として使用することができる。例えば、~~アミド基にアミン類とホルマリンを作用させた反応物をアミノ~~アルキル基に転化(マンニッヒ反応)したもの、アミド基にアルカリと臭素を作用させた脱炭酸反応(ホフマン反応)によりアミド基をアミノ基に転化したもの、側鎖エステル基にアルキルジアミンを作用させたエステル-アミド交換反応により側鎖エステル基をアミノ基に転化したもの、或いはアミノ基を4級化したものなどが挙げられる。

【0025】

本発明の親水化処理剤に用いられる第2の成分を構成するイオン性官能基を有する親水性ポリマー(B)は、スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボキシル基、

第1アミノ基、第2アミノ基、第3アミノ基、第4アンモニウム基からなる群から選ばれた少なくとも1種のイオン性官能基を有するものである。

【0026】

第2の成分のイオン性官能基を有する親水性ポリマー（B）は、大きく分類すると、（B-1）スルホン酸基、ホスホン酸基、およびカルボキシル基からなるアニオン性基から選ばれた少なくとも1種のイオン性官能基を有し、カチオン性基を有していない重合体、（B-2）第1アミノ基、第2アミノ基、第3アミノ基および第4アンモニウム基からなる群から選ばれた少なくとも1員を有し、アニオン性基を有していない重合体に分類することができる。本発明に用いられる第2の成分において、上記アニオン性親水性ポリマー（B-1）と、上記カチオン性親水性ポリマー（B-2）とは、併用しないことが望ましい。

【0027】

アニオン性親水性ポリマー（B-1）を形成するアニオン性モノマー（b-1）は、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、N-メチレンスルホン酸アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルフェノールスルホン酸アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、およびこれらの塩から選ぶことができる。

【0028】

また、カチオン性親水性ポリマー（B-2）を形成するカチオン性モノマー（b-2）は、~~アミノエチル（メタ）アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N-ヒドロキシプロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシメチルアミノエチルメタクリレート、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、N、N-ジアリルアミン、N、N-ジアリル-N、N-ジメチルアンモニウムクロリドなどから選ぶことができる。~~これらのモノマー（b-1）および（b-2）の各々は、親水性ホモポリマーを形成してもよく、また、重合性コモノマーと共重合して、それぞれ、親水性ポリマーを形成してもよい。上記コモノマーは、前記モノマー（b-1）および（b-2）並びに他のモノマー（b-3）、例えば、アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ヒドロ

キシエチル（メタ）アクリレート、ビニルピロリドン、アクロイルモルホリン、ポリエチレングリコールアクリレートアルキルフェニルエーテル、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、これらの塩類、スチレン、アクリロニトリル、ビニルエーテル、アクリルエステル類、酢酸ビニル等を包含するものである。モノマーは、スチレン、アクリロニトリル、ビニルエーテル、（メタ）アクリルエステルなどの低親水性モノマーであってもよいが、このような低親水性モノマーを用いる場合、その共重合比は、得られる共重合体の所望水溶液を阻害しないように設定される。

【0029】

本発明の親水化処理剤に用いられる第3の成分であるバナジウム化合物（C）としては、とり得る価数のバナジウムを含有する無機又は有機化合物で例えばメタバナジン酸、バナジン酸とその塩（ナトリウム、カリウム、アンモニウム）、五酸化バナジウム等の酸化バナジウム、五塩化バナジウム、五フッ化バナジウム等のハロゲン化物、バナジンアセチルアセテート、バナジルアセチルアセテート等の有機バナジウム化合物、硫酸バナジル、硫酸バナジウム、硝酸バナジウム、りん酸バナジウム、酢酸バナジウム、重りん酸バナジウム等が挙げられる。

【0030】

なお、本発明の親水化処理剤にバナジウム化合物を含有させる手段として、上記バナジウム化合物を還元剤を併用し、部分還元あるいは完全還元したバナジウム化合物を含有させてもよい。バナジウム化合物の還元を使用される還元剤は、特に限定するものではない。

【0031】

次に、本発明の親水化処理剤に含有される、第4の成分であるZr, Ti, Siからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物は水溶性または水分散化合物であって、例えば、炭酸ジルコニウムアンモニウム、硝酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、酢酸ジルコニル、ジルコンフッ酸およびその塩等のジルコニウム化合物、ジイソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトン、チタンフッ酸およびその塩等のチタン化合物、ケイフッ酸およびその塩、アルカリ珪酸塩等を用いることが好ましい。

【0032】

本発明の親水化処理剤には、その効果を損わない限り、さらに、第5の成分として、防菌剤および／又は防黴剤を添加し、黴、バクテリア、酵母の繁殖による腐敗臭の発生を防止することができる。本発明に用い得る防菌防黴剤は、本発明の処理剤を塗布した後の乾燥工程において、処理剤の溶媒である水を除去する際の加熱に耐え得るもの、すなわち、100℃までの温度に分解点を有していない防菌防かび剤であることが望ましい。

【0033】

本発明の親水化処理剤に含有させる防菌防黴剤は、例えば、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンゾチアゾール、2,2-ジブromo-3-ニトリプロピオンアミド、ソディウムエチレンビス(ジチオカーバメート)、ソディウム-2-ピリジンチオール-1-オキサイド、ジンク-2-ピリジンチオール-1-オキサイド、2,2'-ジチオビス(ピリジン-1-オキサイド)、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、2-メチルカルボニルアミノベンツイミダゾール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)-ピリジン、2-(4-チアゾリル)-ベンツイミダゾール、N-(フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド、p-クロロ-m-キシレノール、デヒドロ酢酸、o-フェニルフェノール、1,2-ベンツイソチアゾリンバリウム、ジヨードメチル-p-トルエンスルホン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、および10,10'-オキシビスフェノキシアルシン等から選ぶことができる。

【0034】

防菌防黴剤の添加量は第1の成分(A)および第2の成分(B)の合計重量100重量部に対し0.1~70重量%であることが好ましく、より好ましくは0.3~50重量%であり、さらに好ましくは0.5~30重量%である。

【0035】

本発明において、A成分の官能基を利用して、三次元構造を形成させることにより皮膜の耐水性を向上させる目的で水溶性の架橋剤を用いることができる。

本発明の親水化処理剤に含有させる架橋剤としては、水溶性のブロック化ポリイソシアネート、ポリメチロール、ポリグリシジン、ポリアジリジル化合物やアルデヒド類を用いることができる。すなわち、有機架橋剤は重亜硫酸塩ブロック化ポリイソシアネート、メチロールメラミン、メチロール尿素、メチロール化ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジアジリジル化ポリエチレンオキサイド、グリオキザール、フルフラール等から選ぶことができる。

架橋剤の添加量は第1の成分(A)および第2の成分(B)の合計重量100重量部に対し、0.1~70重量%の添加量で用いられることが好ましい。

架橋剤添加量が0.1重量%未満では架橋効果が乏しく、70重量%を超えると、皮膜が硬くなり過ぎて脆くなり、加工性や密着性の点で好ましくない。

【0036】

本発明の親水化処理剤を用いて形成された皮膜の表面の潤滑性を更に向上させるために、或いは処理剤の塗布性を向上させるために、必要に応じて、界面活性剤を添加しても良い。この目的に使用される界面活性剤は、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性のいずれであってもよいが、それと併用される成分(A)および(B)のポリマーのイオン性に反対のイオン性を有するものを使用すると、処理液の安定性が阻害されることがあるので好ましくない。

【0037】

本発明の親水化処理剤に添加することができる界面活性剤は、例えば、ノニオン性のものとして、~~ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン~~ステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、オキシエチレンとオキシプロピレンのブロックポリマー（プルロニック）、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンオレエート等のポリオキシエチレンの脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレングリコールアルキルフェニルエーテル等があり、アニオン性界面活性剤としては、ラウリル酸ナトリウム

、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等の脂肪酸塩、ドデシル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルケニルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩等がある。また、カチオン性界面活性剤としては、ステアリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩、ステアリルトリメチルアンモニウム等の4級アンモニウム塩、ラウリルベタイン等のアルキルベタイン、アミノオキシド等で、両性としては、アルキルアミノプロピオン酸塩、アルキルジメチルベタイン等が挙げられ、また、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等も用いることができる。

用いられる界面活性剤の量は、それと併用される第1の成分(A)および第2の成分(B)の合計重量100重量部に対し、0.1~70重量%であることが好ましく、より好ましくは0.3~50重量%であり、さらに好ましくは0.5~30重量%である。

【0038】

本発明の親水化処理剤においては、第1の成分の非イオン性官能基を有する親水性ポリマー(A)100重量部に対して、第2の成分のイオン性官能基を有する親水性ポリマー(B)を0.1~1000重量部、第3の成分のバナジウム化合物(C)をバナジウム換算で0.1~200重量部、第4の成分のZr, Ti, Siからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物(D)を元素換算で0.1~200重量部の重量比率で配合するのが好ましい。より好ましくは第1の成分の非イオン性官能基を有する親水性ポリマー(A)100重量部に対して、第2の成分のイオン性官能基を有する親水性ポリマー(B)を1~1000重量部、第3の成分のバナジウム化合物(C)をバナジウムイオン換算で1~100重量部、第4の成分のZr, Ti, Siからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物(D)から選ばれる少なくとも1種を元素換算で1~100重量部である。

【0039】

本発明の親水化処理液として、第1の成分の非イオン性官能基を有する親水性ポリマー(A)を固形分として0.05~50g/Lと、第2の成分のイオン性官能基を有する親水性ポリマー(B)を固形分として0.05~50g/Lと、

第3の成分のバナジウム化合物(C)をバナジウムイオン換算で0.05~10 g/Lと、第4の成分のZr, Ti, Siからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物(D)から選ばれる少なくとも1種を元素換算で0.05~10 g/Lとを含有させることが好ましい。より好ましい濃度範囲は、第1の成分の非イオン性官能基を有する親水性ポリマー(A)を固形分として0.5~10 g/Lと、第2の成分のイオン性官能基を有する親水性ポリマー(B)を固形分として0.5~10 g/Lと、第3の成分のバナジウム化合物(C)をバナジウムイオン換算で0.5~5 g/Lと、第4の成分のZr, Ti, Siからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物(D)から選ばれる少なくとも1種を元素換算で0.5~5 g/Lである。

【0040】

本発明の親水化処理剤の溶媒は、水を主体とするが、乾燥速度の調整や塗膜状態の改善のため、また成分の可溶性を向上させるためにアルコール、ケトン、セロソルブ等の水溶性溶媒の併用を妨げるものではない。また、本発明の親水化処理剤には、上記の他に、防錆剤、レベリング剤、充填剤、着色剤、消泡剤等の1種以上を本発明の主旨や皮膜性能を損じない範囲で添加してもよい。

【0041】

本発明の親水化処理剤は、そのまま、又は、水により希釈された表面処理液として用いられるが、この処理液の濃度や粘度については、使用する塗装方法、所望膜厚等により適宜に調整される。乾燥後に形成された皮膜の膜厚は、0.05~5 μm が好ましく、より好ましくは0.1~2 μm である。皮膜厚が、0.05 μm 未満では十分な親水性を付与することが困難で、5 μm を超えると熱伝導性を低下させる可能性があるため適切でない。

【0042】

本発明の表面処理を施される金属材料の表面には、耐食性等を向上させる目的で、予め化成処理等の前処理が施されていることが好ましい。耐食性を向上させる前処理剤としてはりん酸ジルコニウム系、りん酸チタン系、バナジウム系等の化成処理剤を挙げることができる。

【0043】

本発明の親水化処理方法において、金属材料の表面を脱脂洗浄後、或いは必要に応じた前処理後、親水化処理剤を金属材料表面上に付着させ、これを、加熱乾燥して皮膜を形成する。

水系処理剤の塗布方法としては、特に限定されるものでなく浸漬、噴霧、刷毛、ロールコート、フローコート法などを使用できる。

親水化処理剤塗布後の乾燥方法は特に限定しないが、通常は熱風乾燥炉などを用いて温度80～300℃、より好ましくは100～250℃で乾燥して皮膜を形成させる。

【0044】

【実施例】

本発明を、下記実施例によりさらに説明する。但し、これらの実施例は、本発明の範囲を限定するものではない。

【0045】

実施例1～9および比較例1～5

実施例1～9および比較例1～5の各々において、金属材料に下記前処理を施し、前処理後に、下記親水化処理剤を用いて、表面処理金属材料を作成して、下記に記載の試験を実施した。

【0046】

(1) 前処理

各種金属材料に対し、図1（表1）、図2（表2）に示す方法による前処理を行った。

前処理（A）

Al-Mn系合金板（JIS-A3004、70mm×150mm、板厚0.12mm）を、60℃に保たれた弱アルカリ脱脂剤、ファインクリーナー315（登録商標、日本パーカライジング株式会社製）の30g/L水溶液中に90秒間浸漬して、油分等の表面の汚染物を除去し、これを水道水で水洗した。表面清浄化されたAl-Mn系合金板を40℃に保たれたりん酸ジルコニウム処理液（日本パーカライジング株式会社製、アロジンN405（登録商標））の40g/L水溶液に60秒間浸漬後、水道水で水洗し、80℃で30秒間乾燥して、アルミニウ

ム板表面上にりん酸ジルコニウム皮膜（ジルコニウム付着量として $30 \sim 40 \text{ mg/m}^2$ ）を形成した。

前処理（B）

アルミニウム板（JIS-A1100、 $70 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 、板厚 0.12 mm ）を、 60°C に保たれた弱アルカリ脱脂剤、ファインクリーナー 315（登録商標、日本パーカライジング株式会社製）の 30 g/L 水溶液中に 90 秒間浸漬して、油分等の表面の汚染物を除去し、これを水道水で水洗した。表面清浄化されたアルミニウム板を 50°C に保たれたりん酸ジルコニウム処理液（日本パーカライジング株式会社製、アロジン N405（登録商標））の 40 g/L 水溶液に 60 秒間浸漬後、水道水で水洗し、 80°C で 30 秒間乾燥して、アルミニウム板表面上にりん酸ジルコニウム皮膜（ジルコニウム付着量として $25 \sim 35 \text{ mg/m}^2$ ）を形成した。

前処理（C）

アルミニウム板（JIS-A1100、 $70 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 、板厚 0.12 mm ）を、 60°C に保たれた弱アルカリ脱脂剤、ファインクリーナー 315（登録商標、日本パーカライジング株式会社製）の 30 g/L 水溶液中に 90 秒間浸漬して、油分等の表面の汚染物を除去し、これを水道水で水洗し、 80°C で 30 秒間乾燥した。

【0047】

（2）親水性処理

~~上記前調整処理された金属材料に対し、下記方法による親水化処理を施した。~~

使用された処理法を図 1（表 1）、図 2（表 2）に示す。

親水性処理方法（A）

全不揮発成分含有量 3% に調整された親水化処理液中に室温で 10 秒間浸漬し、約 20 秒間のセッティングを施した後、 160°C で 5 分間加熱乾燥した。

尚、親水性皮膜量は $0.3 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ 目標。

親水性処理方法（B）

全不揮発成分含有量 7% に調整された親水化処理液を、バーコーター No. 3（ウェット塗布量 4.5 mL/m^2 目標）を用いてバーコートし、 200°C で 1

0 秒間加熱乾燥した。

【0048】

(3) 親水化処理剤の成分

下記成分および添加剤を用いて処理剤を調整した。処理液の組成を図 1 (表 1)、図 2 (表 2) に示す。

(A) 非イオン性官能基を有する親水性ポリマー成分

①ポリビニルアルコール (鹸化度: 90 mol %, 分子量: 10 万)

② 5 mol % -ジケテン処理ポリビニルアルコール

(鹸化度: 90 mol %, 分子量: 5 万)

③アクリルアミドホモポリマー (分子量: 7 万)

④アクリルアミド/アクリル酸 = 50/50 (分子量: 5 万)

(B) イオン性官能基を有する親水性ポリマー成分

アニオン親水性官能基を有するポリマー (B-1)

①アクリル酸/スルホエチルメタクリレート (80/20) 共重合体
(分子量: 7 万)

②アクリル酸/ビニルスルホン酸ナトリウム (60/40) 共重合体
(分子量: 3 万)

③ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (分子量: 5 万)

カチオン親水性官能基を有するポリマー (B-2)

④ポリジメチルジアルルアンモニウムクロリド (分子量: 2 万)

⑤アジピン酸とアミノエチルピペラジンとε-カプロラクタムの

ブロック重合体 (分子量: 1 万)

(C) バナジウム化合物

①バナジン酸ナトリウム

②メタバナジン酸アンモニウム

(D) Zr, Ti, Si からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する化合物

①チタンフッ化アンモニウム

②ジルコンフッ酸

③炭酸ジルコニウムアンモニウム

(E) 添加剤

(防菌剤)

①ジンク-2-ピリジンチオール-1-オキサイド

②2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン

③2,2-ジブromo-3-ニトリロプロピオアミド

(有機架橋剤)

④グリオキザール

⑤亜硫酸ナトリウムブロック化ポリエチレングリコール系ポリイソシアネートプレポリマー (イソシアネート含有率: 5.0~5.5)

(界面活性剤)

⑥第一工業製薬(株)製ディスコールR-612 (ノニオン性界面活性剤)

【0049】

(4) 試験および評価

実施例1~9、比較例1~5の各々において作製された処理板について下記の試験および評価を行った。試験結果を図3(表3)、図4(表4)に示す。

(親水性)

供試処理材を室温で流水に8時間浸漬後、80℃で16時間乾燥させる処理を1サイクルとして、5サイクルの処理を施し、得られた試料表面の水に対する接触角を、画像処理式接触角計CA-X(協和界面化学(株)製)を用いて測定した。

(異臭発生防止性)

供試処理材を室温で流水に72時間浸漬後、80℃で1時間乾燥させ、この処理材を沸騰させた脱イオン水の水蒸気に約1秒間曝し、すばやくその臭気を嗅ぎとり評価した。

評価基準

○: 臭気を感じない

△: やや臭気を感じる

×：明らかに臭気を感じる

(耐食性)

J I S - Z - 2 3 7 1 に基づく塩水噴霧試験において、240 時間噴霧後の供試材の白錆発生状態を評価した。

評価基準

◎：白錆発生なし

○ 白錆発生面積 10 % 未満

△：白錆発生面積 10 ~ 30 % 未満

×：白錆発生面積 30 % 以上

(防菌性)

供試処理材を室温で流水に 72 時間浸漬後、80℃で 1 時間乾燥させ、この処理材を 3 cm 角に切断し、その試料表面に、栄養源として、細菌については Nutrient Broth を、カビについてはヘプトンとグルコースの 1 : 1 混合液を、付着させ、その上に下記の菌の混合懸濁液を噴霧し、30 ± 2℃で 14 日間培養した。培養後の処理板から菌を滅菌水に抽出し、これについて希釈培養法を用いて菌数測定を行った。

評価基準

○：菌数 10^2 未満個 / m^2

△：菌数 10^2 以上 10^5 未満個 / m^2

×：菌数 10^5 以上個 / m^2

使用した菌

細菌 *Escherichia coli* , *Bacillus subtilis*

Pseudomonas aeruginosa

カビ *Aspergillus niger* , *Penicillium citrinum*

Cladosporium cladosporioides

【0050】

図 3 (表 3) , 図 4 (表 4) の結果から明らかなように本発明の親水化処理剤、および処理方法を用いた実施例 1 ~ 9 により得られた処理材は、耐久試験条件下でも優れた親水性、異臭発生防止性を有し、耐食性試験においても良好であっ

た。これらに対して、非イオン性官能基を有する親水性ポリマー成分（A）を使用しなかった比較例 1，4 では、皮膜の耐久性が乏しく親水性、異臭発生防止性及び耐食性が不良であった。イオン性官能基を有する親水性ポリマー成分（B）を使用しなかった比較例 2 では得られた皮膜の親水性が不十分であった。バナジウム化合物成分を使用しなかった比較例 3 および Zr，Ti，Si からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する化合物（D）を使用しなかった比較例 5 では得られた皮膜の耐食性が劣っていた。

【0051】

【発明の効果】

本発明の親水化処理剤、および処理方法は金属材料、特にアルミニウム含有金属材料の表面に適用することにより、前調整にクロム酸処理皮膜を使用せずに、長期にわたって優れた耐食性、親水性、異臭発生防止性を有するノンクロム皮膜を、前記金属材料表面に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

- 【図 1】 実施例の親水化処理剤組成を示す図表（表 1）である。
- 【図 2】 比較例の親水化処理剤組成を示す図表（表 2）である。
- 【図 3】 実施例の試験結果を示す図表（表 3）である。
- 【図 4】 比較例の試験結果を示す図表（表 4）である。

【書類名】 図面

【図 1】

【表 1】 実施例の親水化処理剤組成

実施例	前調整法	親水性化処理							
		処理法	処理液組成（重量部）						
			(A)	(B)	(C)	(D)	(E)		
							防菌剤	架橋剤	活性剤
1	A	A	① (50)	① (25)	① (4)	① (8)	① (3)	④ (10)	
2	B	A	① (25)	② (40)	① (25)	③ (10)	③ (3)	⑤ (5)	⑥ (2)
3	C	A	② (40)	① (20)	② (15)	② (15)	② (5)	⑤ (5)	
4	B	B	② (40)	③ (30)	① (12)	② (8)		④ (6)	
5	B	A	③ (35)	④ (35)	② (10)	② (10)	② (3)	④ (5)	⑥ (2)
6	A	A	③ (50)	⑤ (20)	② (10)	① (5)	① (5)	④ (10)	
7	C	A	④ (20)	① (25)	② (25)	① (18)	③ (4)	④ (8)	
8	B	A	④ (30)	③ (35)	① (15)	② (8)	① (3)		
9	A	A	① (20)	② (20)	② (10)	④ (5)	③ (3)		⑥ (2)

【図 2】

【表 2】 比較例の親水化処理剤組成

比較例	前調整法	親水性化処理						
		処理法	処理液組成（重量部）					
			(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	
1	A	A	—	① (25)	① (4)	① (8)	① (3)	④ (10)
2	B	A	① (25)	② —	① (25)	③ (10)	③ (3)	⑤ (5) ⑥ (2)
3	B	A	③ (35)	④ (35)	② —	② (10)	② (3)	④ (5) ⑥ (2)
4	A	A	③ —	⑤ (20)	② (10)	① (5)	① (5)	④ (10)
5	B	A	④ (30)	③ (35)	① (15)	② —	① (3)	④ (9)

【図 3】

【表 3】 実施例の試験結果

実施例	試験結果				
	親水性		異臭発生 防止性	耐食性	防菌性
	初期	サイクル後			
1	< 5	20-24	○	○	○
2	< 5	12-18	○	○	○
3	< 5	19-25	○	○	○
4	< 5	16-21	○	○	×
5	< 5	14-18	○	○	○
6	< 5	22-25	○	○	○
7	< 5	20-25	○	○	○
8	< 5	23-26	○	○	○
9	< 5	18-20	○	○	○

【図 4】

【表 4】 比較例の試験結果

比較例	試験結果				
	親水性		異臭発生 防止性	耐食性	防菌性
	初期	サイクル後			
1	< 5	30-38	×	△	×
2	20-25	35-48	○	○	○
3	< 5	14-20	○	×	○
4	< 5	32-39	×	△	×
5	< 5	21-25	○	×	○

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルミニウム製熱交換器においてクロムを含有せず、優れた耐食性および長期に亘る親水性を持続させるような親水化処理用組成物を提供する。

【解決手段】

(A) 第1アミド基、第2アミド基、第3アミド基、水酸基、およびポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の非イオン性官能基を有する親水性ポリマーと、

(B) スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボキシル基、第1アミノ基、第2アミノ基、第3アミノ基、および第4アンモニウム基からなる群から選ばれる少なくとも1種のイオン性官能基を有する親水性ポリマーと、

(C) バナジウム化合物と、

(D) Zr, Ti, Siからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物を含有する金属材料の親水化処理剤。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229597]

1. 変更年月日 1990年 8月15日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
氏 名 日本パーカライジング株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)